

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/45121 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01G 9/00, (74) Anwalt: IRNIGER, Ernst; Troesch Scheidegger Werner AG, Schwänenmos 14, CH-8126 Zumikon-Zürich (CH).  
9/058, C08G 18/10; 18/28

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH00/00660

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Dezember 2000 (12.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
2317/99 17. Dezember 1999 (17.12.1999) CH

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): PAUL SCHERRER INSTITUT [CH/CH]; CH-5232 Villigen PSI (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RICHNER, Roy [CH/CH]; Klarahofweg 23, CH-4058 Basel (CH). WOKAUN, Alexander [AT/CH]; Winkelstrasse 9, CH-5304 Endingen (CH).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CROSS-LINKING CARBON OR CARBON MATERIAL SUCH AS INDUSTRIAL CARBON BLACK AND ACTIVE CARBON, USE THEREOF IN THE PRODUCTION OF ELECTROCHEMICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR ELECTRODES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERNETZUNG VON KOHLE- BZW. KOHLENSTOFFMATERIALIEN, WIE INDUSTRIERUSS UND AKTIVKOHLE SOWIE ANWENDUNG FÜR DIE HERSTELLUNG VON ELEKTROCHEMISCHEN DOPPELSCHICHTKONDENSATORELEKTRODEN

(57) Abstract: The production of an active mass of electrochemical double layer capacitor electrodes or supercaps requires the use of a suitable, highly flat conductive material which is relatively inert. The aim of the invention is to provide an active carbon or carbon material which is suitable for the production of double layer capacitor electrodes, i.e. cross-linked carbon material which is produced by grafting an active precursor substance to the reactive sides or end groups in a carbon material and subsequently cross-linking these precursor substances with a polymer matrix or directly cross-linking the carbon material in the polymer network thus formed. A diisocyanate-terminated polymer is grafted to the reactive sides or end groups of the carbon material such as OH or COOH groups in order to cross-link the carbon material thus derived with polymers.

A1

WO 01/45121

(57) Zusammenfassung: Für den Aufbau einer Aktivmasse von elektrochemischen Doppelschichtkondensatorelektroden bzw. von sogenannten Supercaps wird ein geeignetes hochflächiges und leitendes Material benötigt, das relativ inert ist. Die vorliegende Erfindung hat zur Aufgabe ein aktives Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial vorzuschlagen, welches geeignet ist für die Herstellung von Elektroden von Doppelschichtkondensatoren. Es handelt sich dabei um vernetztes Kohlenstoffmaterial, wobei dessen Herstellung durch Aufpfropfen einer aktiven Vorläufersubstanz auf reaktive Seiten bzw. Endgruppen im Kohlenstoffmaterial und anschliessender Vernetzung dieser Vorläufersubstanzen mit einer polymeren Matrix oder direkter Vernetzung des Kohlenstoffmaterials in ein entstehendes Polymernetzwerk erfolgt. Auf reaktive Seiten bzw. Randgruppen des Kohlenstoffmaterials, wie OH- oder COOH-Gruppen wird ein Diisocyanat terminiertes Polymer aufgepfropft, um das so derivatisierte Kohlenstoffmaterial mit Polymeren anschliessend zu vernetzen.

- 1 -

Verfahren zur Vernetzung von Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien, wie Industrieruss und Aktivkohle sowie Anwendung für die Herstellung von elektrochemischen Doppelschichtkondensatorelektroden

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von chemisch aktivierten, vernetzbaren Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien sowie die Herstellung von elektrochemischen Doppelschichtkondensatorelektroden.

Doppelschichtkondensatoren bestehen aus zwei Elektrodenschichten, welche vorzugsweise porös ausgebildet sind, um eine möglichst grosse Oberfläche als Kontaktfläche mit einem Elektrolyten zu bilden.

Grundsätzlich ist für den Aufbau einer Aktivmasse einer derartigen Kondensatorelektrode bzw. eines sogenannten Supercaps nur 15 ein geeignetes hochflächiges und leitendes Material nötig, das relativ inert ist. Bei den verwendeten Materialien hierfür sind Russe und Aktivkohlen bzw. generell Kohle- und Kohlenstoffmaterialien von grösstem Interesse. Die Verwendung von Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien in elektrochemischen Kondensatoren bildet einen markanten Fortschritt, weisen diese Materialien doch 20 eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine geringe Dichte auf. Zudem lassen sich Kohlenstoffelektroden mit der erforderlichen grossen Oberfläche herstellen. Die Herstellung von Doppelschichtkondensatoren mit Kohlenstoffelektroden ist bei- 25 spielsweise bekannt aus den US-Patenten US 2 600 616, US 3 648 126, US 4 597 028, US 4 562 511, US 5 102 745, US 5 304 330, US 5 080 963, US 5 150 283, US 5 142 451 und US 5 862 055.

In den erwähnten Dokumenten wird Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial entweder in Pulverform verwendet oder als Faser bzw. als Ge-

- 2 -

webe. In den Schriften geht es aber primär um die Verminderung des inneren Widerstandes, beispielsweise aufgrund von internen Kohlenstoff/Kohlenstoff-Kontakten, und weniger um die optimale bzw. optimierte Verwendung des Kohle- bzw. Kohlenstoffmateri-  
5 als. Als Lösung zur Verringerung des internen Widerstandes wird in der Regel die Beschichtung bzw. Imprägnierung des Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterials mit einem Metall wie beispielsweise Aluminium vorgeschlagen, oder aber dass das verwendete Pulver auf ein Metallsubstrat aufgetragen wird. Insbesondere das Her-  
10 stellen und die Verwendung von Geweben aus Kohlenstofffasern und das anschliessende Beschichten beispielsweise mit Aluminium in sogenannten Plasmaverfahren ist relativ kompliziert und auf-  
wendig.

Kohle bzw. Kohlenstoffmaterialien, wie Graphit, Russe, Aktiv-  
15 kohle etc., fallen, bedingt durch den Herstellungsprozess, in der Regel in Pulverform an. Deshalb ist es wohl richtig und sinnvoll, dass diese Materialien in Pulverform weiterverarbei-  
tet und beispielsweise für die Herstellung von Doppelschicht-  
kondensatoren verwendet werden. Deshalb aber muss das Material  
20 mit einem Binder zu einer formbeständigen Masse verarbeitet werden. Die Verwendung eines Binders bzw. eines Bindemittels in der Aktivmasse bringt jedoch einige Probleme mit sich.

Der Binder ist meist ein elektrischer Isolator und führt, da er die einzelnen Partikel untereinander verbindet, zu einer ver-  
25 schlechteren elektrischen Leitfähigkeit. Je mehr Bindemittel verwendet wird, desto schlechter wird die spezifische Kapazität ( $F/g$ ), da der Binder nichts zu ihr beiträgt.

Bei der Verwendung von niedermolekularen Bindern oder von aus-  
härtbaren Harzen wie sogenannten Reaktivharzen als Matrix sind

- 3 -

die involvierten Grundmoleküle genügend klein, um in die Poren des Aktivmaterials zu dringen und somit dessen Kapazität deutlich zu vermindern. Zudem können die in den Poren absorbierten Harzmoleküle nicht mehr in das Bindernetzwerk eingebunden werden, was zu einer Erhöhung des benötigten Bindemittelanteils führt.

Langkettige Bindemittel sind schwieriger homogen zwischen den Partikeln zu verteilen und benötigen ebenfalls einen erhöhten Anteil an Binder.

- 10 Die Binder liegen meist in gelöster oder suspendierter Form vor. Zur Anwendung in Aktivmassen müssen die Binder an der benetzten Oberfläche des Aktivmaterials adsorbiert werden. Das Aktivmaterial quillt aber bei einem gut benetzten Lösungsmittel normalerweise stark.
- 15 Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein aktives Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial vorzuschlagen, welches geeignet ist für die Herstellung beispielsweise von Elektroden von Doppelschichtkondensatoren.

Genereller ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein aktives Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial vorzuschlagen, welches insbesondere in der Elektro- bzw. Elektronikindustrie verwendet werden kann für die Herstellung von gut leitenden, inerten Formkörpern.

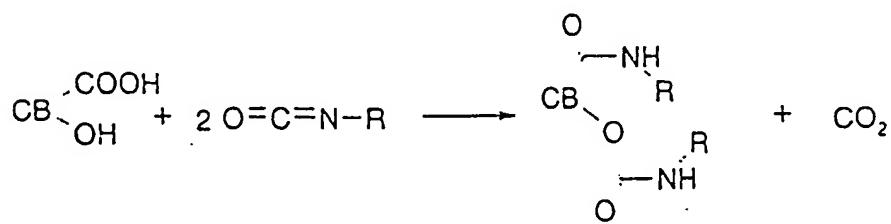
Erfindungsgemäss wird ein Verfahren gemäss dem Wortlaut nach 25 Anspruch 1 vorgeschlagen.

Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien wie z.B. Aktivkohle, Industrieruss, Graphit, Glaskohlenstoff, Kohlefasern, Buckminsterfullerene, Nanotubes sind Kohlenstoffprodukte, welche durch

- 4 -

thermische Behandlung von organischen Ausgangsstoffen erzeugt werden. Diese Produkte besitzen graphitähnlich aufgebaute polyaromatische Systeme als Grundeinheit. Diese sogenannten Graphenschichten bauen dann in wenig geordneter Weise das Material auf. Durch die Vielzahl der möglichen Ausgangsstoffe und deren chemischen Uneinheitlichkeit (für Aktivkohle werden auch Materialien wie Holz oder Torf eingesetzt) ergeben sich zahllose chemische Gruppen an den Rändern der sogenannten Graphenwaben. Diese chemischen Gruppen bestimmen dann zu einem grossen Teil das Benetzungsverhalten, die Korrosionsstabilität und die chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffmaterials. Die Lösung der eingangs erwähnten Aufgabe sieht eine chemische Vernetzung der Aktivmaterialpartikel vor, welche mit genügend grossen Ausgangsmolekülen eine Adsorption in den Poren verhindert. Zudem erhöht die Derivatisierung der Oberfläche die Affinität gegenüber dem Quasi-Bindemittel.

Die chemischen Gruppen an den Rändern der Graphenschichten oder an der Oberfläche eines Trägers können für eine chemische Umsetzung bzw. für eine Vernetzung verwendet werden. Als einfaches Beispiel kann die Reaktion von phenolischen OH-Gruppen oder auch Carbonsäuren mit Isocyanaten gemäss dem nachfolgenden Schema I genannt werden.



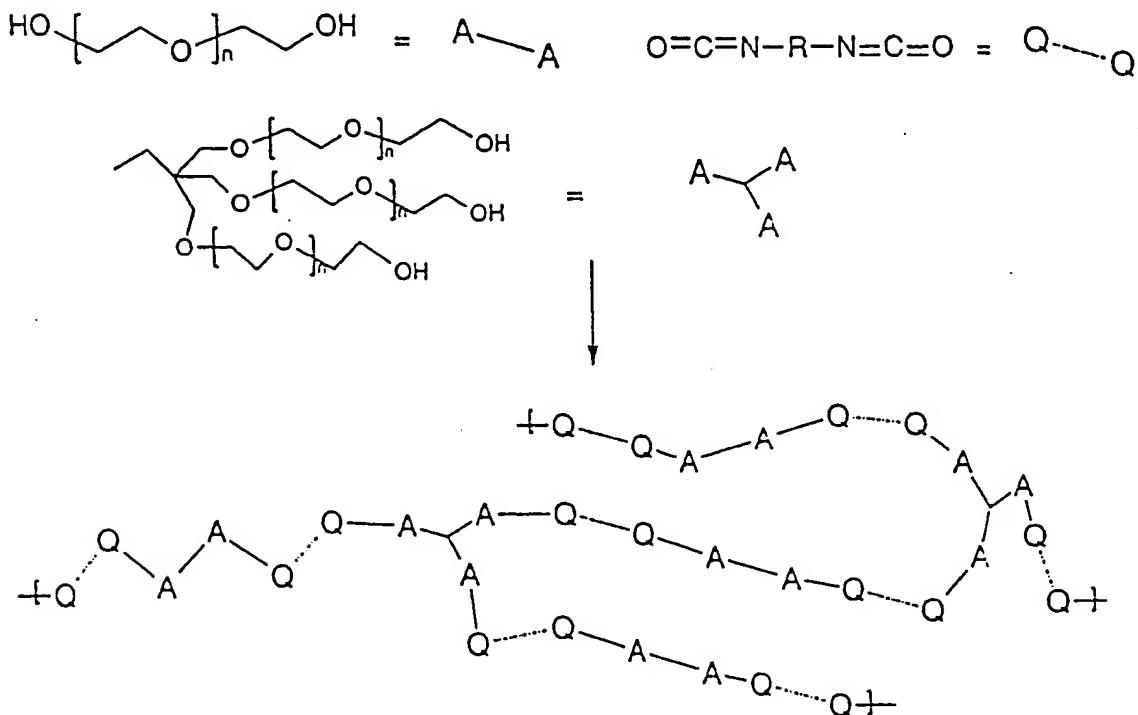
Im Stand der Technik werden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, um die Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien zu aktivieren,

- 5 -

- indem spezifisch reaktive Gruppen an das Kohlenstoffmaterial angehängt oder indem an chemische Restgruppen der Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen aufgepropft werden. So beschreibt beispielsweise das
- 5 US-Patent 5 811 475 das Aufpropfen von Polymeren auf Carbon Black. Im US-Patent 4 940 749 sowie der EP-A-0 272 127 werden die Herstellung und die Verwendung von sogenannten "Carbon black-graft-copolymeren" beschrieben, wobei ebenfalls auf das japanische Patent JP 00287921 hinzuweisen ist.
- 10 Weiter beschreibt das US-Patent 5 554 739 die Herstellung eines Kohlenstoffmaterials; aufweisend organische Gruppen, angehängt an das Kohlenstoffmaterial. Beschrieben wird das Aufpropfen von Azoverbindungen. In allen erwähnten Schriften aus dem Stand der Technik geht es primär um die Aktivierung des Kohle- bzw.
- 15 Kohlenstoffmaterials, beispielsweise, um eine verbesserte Adsorption zu ermöglichen bzw. genereller, um die Oberflächeneigenschaften des Materials beeinflussen zu können. In keinem der erwähnten Dokumente wird die Möglichkeit der anschliessenden Vernetzung dieser Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterialien vorschlagen, insbesondere unter Verwendung von aufgepropften bzw.
- 20 angehängten langkettigen Polymeren, um so die erforderliche Porosität in den beispielsweise hergestellten Doppelschichtkondensatorelektroden zu erzielen.
- Die oben im Schema I dargestellte Reaktion wird verwendet, um
- 25 beispielsweise ein mit Toluol-Diisocyanat terminiertes Polybutadiol-Präpolymer als sogenannte Vorläufersubstanz an das Kohlenstoffmaterial oder einen Träger zu binden. Dieses Präpolymer kann dann als Andockstelle für ein Polykondensat auf der Basis eines Polyurethans dienen. Dazu wird das derivatisierte Kohlenstoffmaterial mit einer Mischung von Diisocyanat und Polyether-
- 30

- 6 -

polyolen (Funktionalitäten 2 und 3) vernetzt. Die noch freien Isocyanatgruppen werden mit einer Alkoholgruppe reagieren und eine Urethangruppe bilden. An eine andere Alkoholgruppe des Polyether-polyols wird wiederum ein Diisocyanat binden usw. Der 5 beispielweise erwähnte Reaktionsvorgang ist nachfolgend in Schema II schematisch dargestellt.



Erfindungswesentlich ist nun, dass die Vernetzung des Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterials derart erfolgt, dass die Vernetzung über grosse Moleküle, wie beispielsweise die erwähnten Präpoly- 20 mère erfolgt, um eine möglichst hohe Porosität des vernetzten Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterials zu gewährleisten. Als sich ist es unerheblich, ob die Vernetzung über die Bildung von Urethan- gruppen erfolgt, oder aber, indem zunächst Azogruppen enthal- tende Polymere auf das Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial aufge- 25 pflanzt werden, um anschliessend vernetzt zu werden. Auch ein

- 7 -

radikalisches Aufpolymerisieren von Polymeren an das Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial ist denkbar.

Bei dem im Schritt I des vorab dargestellten Reaktionsschemas II verwendeten Präpolymer handelt es sich vorzugsweise um ein  
5 Diisocyanat, welches auf eine COOH- oder OH-Gruppe aufgepropft wird. Das Präpolymer wird erhalten ausgehend von einem Diol, wie beispielsweise Polybutendiol, beidseitig aufweisend eine Isocyanatgruppe, beispielsweise, indem das Diol mit Toluol-Diisocyanat umgesetzt wird. Ebenfalls eine Umsetzung mit Iso-  
10 phoron-Diisocyanat ist beispielsweise möglich.

Das nun erhaltene vernetzte Kohlenstoffmaterial eignet sich insbesondere für die Herstellung von Elektroden von Doppelschichtkondensatoren. Dabei kann das vernetzte Kohlenstoffmaterial beispielsweise entweder als Paste zur Herstellung der  
15 Elektroden verarbeitet werden, im Siebdruck auf einen Träger aufgetragen werden, durch Extrusion auf eine Folie aufgebracht werden, oder in Netz, Schwamm oder Schaum auf einen Untergrund gewalzt werden. Die Paste kann beispielsweise durch Spritzguss auf eine Folie, ein Netz oder ein schwammartiges Substrat ver-  
20 gossen werden. Selbstverständlich handelt es sich bei den vorab angeführten Verarbeitungsverfahren lediglich um Beispiele, und irgendwelche andere Bearbeitungsprozesse bzw. Herstellprozesse für die Herstellung von Elektroden von Doppelschichtkondensatoren sind möglich. So ist es beispielsweise auch möglich, das  
25 sich vernetzende Kohlenstoffmaterial direkt auf einen Ableiter wie Titandioxyd, Kohlefasergewebe, leitende Polymere oder ähnliche aufzubringen, welches Substrat beispielsweise mit dem reaktiven Präpolymeren derivatisiert wurde, um eine chemische Anbindung der Aktivmasse an den Ableiter zu erhalten.

- 8 -

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Ppropfreaktion mit reaktiven Gruppen eines Trägermaterials wie Kohlefasern, Matten, Geweben, metallischen Folien, Metallocyden, leitendem Gummi, Kohlepapier und ähnliche stattfindet und zu einer ver-  
5 besserten Haftung sowie Leitfähigkeit führt.

Nebst der beschriebenen Verwendung der erfindungsgemäss vorge-schlagenen vernetzten Kohlestoffmaterialien können diese selbstverständlich auch für andere Anwendungen in der Elektro-nik bzw. Elektrotechnik verwendet werden.

10 Die Erfindung wird nun anschliessend anhand beispielsweise durchgeföhrter Versuche näher erläutert.

1. Versuch (Ppropfung):

Die Prozedur wurde in einem Handschuhkasten unter Stickstoff durchgeföhr, um jegliche Kontamination durch Wasser aus der  
15 Luft auszuschliessen. In einem 750 ml Vierhalssulfierkolben mit Tropftrichter und Rührer wurden 250 ml Tetrahydrofuran (THF) wasserfrei (<0,05% H<sub>2</sub>O) vorgelegt. Dann wurden 5,25 g 2,4-Toluoldiisocyanat-terminiertes Poly(1,4-butandiol) (TDI-PBD) mit einer mittleren Molmasse M<sub>n</sub> von 1600 g/mol darin gelöst. Zu  
20 dieser Lösung wurden 16,67 g des Russes Black Pearls 2000 (spezifische Oberfläche 1475 m<sup>2</sup>/g, Primärpartikelgrösse 15 nm) der Firma Cabot, welches zuvor über Nacht unter Membranpumpenvakuum bei 80°C getrocknet wurde und unter Stickstoff aufbewahrt wurde mit 100 ml THF eingerührt, so dass eine sandartige  
25 Suspension entstand. Die Reaktion erreichte nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur einen Ppropfgrad von 25 % bezogen auf das Produkt. Der Ppropfgrad wurde mittels Umsetzung des Rohproduktes mit n-Butylamin und anschliessender potentiometrischer Rücktitration des überschüssigen Butylamins mit 0,1 N HCl bestimmt

- 9 -

werden. Eine thermogravimetrische Analyse des Produktes nach erschöpfender Extraktion des Rohproduktes mit Toluol in einem Soxhelettextraktor lieferte das selbe Ergebnis.

5    2. Versuch (Vernetzung):

Zu der Reaktionslösung nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 1 g Poly(ethyenglykol) (PEG,  $M_n$  1000 g/mol), 0,22 ml Trimethylolpropan-ethoxylat (TMP-EO,  $M_n$  740 g/mol) zugeropft und von dieser Reaktionssuspension innert 30 min.

10   Stränge extrudiert. Auch kann vom sich absetzenden Bodensatz eine Elektrode auf eine Folie pastiert oder in ein Netz gewalzt werden. Eine solchermassen erzeugte Elektrode weist in 1M acetonitrilischem Tetraethylammonium-bortetrafluorid (TEABF<sub>4</sub>) Elektrolyt typischerweise eine spezifische Kapazität von 40 F/g (bezogen auf die Aktivmasse) bei 0,01 Hz Wechselstrom von wenige mA auf. Diese Kapazität wird schon bei 0,1 Hz zu 90 % erreicht, wie in Diagramm 1 der beigefügten Figur 1 dargestellt. Diagramm 1 zeigt den Verlauf der spezifischen Kapazität in Abhängigkeit der Messfrequenz. Die Bestimmung der Kapazität erfolgt mittels Impedanzspektroskopie einer Einzelelektrode in einer Messzelle mit Dreielektrodenanordnung. Die Wechselstromamplitude beträgt 10 mV, die geometrische Elektrodenfläche ist 1 cm<sup>2</sup> und die physikalische Elektrodenoberfläche ist > 0,4 m<sup>2</sup>.

25   Je nach der Viskosität, d.h. nach verwendeter Menge an Lösungsmittel kann die Reaktionsmasse auf verschiedene Arten mit einem elektrisch leitenden Material als Ableiter in Kontakt gebracht werden. Es kann als Paste gerakelt oder mit Siebdruck auf einen Träger gebracht, als Teig durch Extrusion auf eine Folie gebracht oder in ein Netz oder Schwamm gewalzt, sowie als Paste

- 10 -

durch Spritzguss auf eine Folie oder in ein Netz oder Schwamm vergossen werden.

Diagramm 1 in Figur 1 dargestellt zeigt den Verlauf der spezifischen Kapazität in Abhängigkeit der Messfrequenz. Bestimmung  
5 der Kapazität erfolgt mittels Impedanzspektroskopie einer Einzelelektrode in einer Messzelle mit Dreielektrodenanordnung sowie folglich Parametern: Wechselstromamplitude 10 mV, geometrische Elektrodenfläche 1 cm<sup>2</sup>, physikalische Elektrodenoberfläche > 0,4 m<sup>2</sup>.

10

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von vernetzten Kohlenstoffmaterialien, gekennzeichnet durch Aufpropfen einer aktiven Vorläufersubstanz auf reaktive Seiten- bzw. Endgruppen im Kohlenstoffmaterial und anschliessender Vernetzung dieser Vorläufersubstanzen mit einer polymeren Matrix oder direkter Vernetzung des Kohlenstoffmaterials in ein entstehendes Polymernetzwerk.  
5
2. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf reaktive Seiten- bzw. Randgruppen des Kohlenstoffmaterials wie OH- oder COOH-Gruppen ein Diisocyanat-terminiertes Polymer aufgepropft wird, um das so derivatisierte Kohlenstoffmaterial mit Polymeren anschliessend zu vernetzen.  
10
3. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim erwähnten Vernetzer um ein Polydiol und/oder ein Polydiamin handelt.  
15
4. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 3, bei welchem es sich bei dem erwähnten Vernetzer um Poly(ether)-diol, Poly(ester)-diol, Poly(ester)-diamin oder Poly(ether)-diamin handelt.  
20
5. Verfahren, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf reaktive Seiten- bzw. Randgruppen des Kohlenstoffmaterials ein Diazoniumsalz eines Präpolymers aufgepropft wird und das so derivatisierte Kohlenstoffmaterial unter Verwendung von im Präpolymer enthaltenen reaktiven Gruppen in ein entstehendes Netzwerk radikalisch polymerisiert oder polykondensiert wird.  
25

- 12 -

6. Verfahren zur Herstellung von elektrochemischen Doppel-schichtkondensatoren unter Verwendung eines vernetzten Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterials wie insbesondere Aktivkohle, Industrieruss, Graphit, Glaskohlenstoff, Kohlefasern, Buckminsterfullerene, Nanotubes etc., hergestellt mittels einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzte Kohle- bzw. Kohlenstoffmaterial als Paste oder als Teig mittels Extrusion oder Spritzguss auf einen Träger bzw. einen leitenden Untergrund aufgebracht bzw. verarbeitet  
5 wird.  
10

7. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei welchem das sich vernetzende Material auf einen Ableiter wie TiO<sub>2</sub>, Kohlefasergewebe, leitende Polymere oder Ähnliche aufgebracht wird, der mit reaktiven Präpolymeren derivatisiert  
15 wurde, um eine chemische Anbindung von Aktivmasse an Ableiter zu erhalten.

8. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 6 oder 7, bei welchem direkt oder nach physikalisch oder nach Anspruch 5 chemisch geartetem Aufbringen dieses Materials auf einen Ableiter Elektroden für elektrochemische Anwendungen wie elektrochemische Doppelschichtkondensatoren, poröse Gasdiffusionselektroden für Brennstoffzellen und Metall-Luft-Batterien oder Li-Ionen-Batterien sowie ähnliche erzeugt werden.  
20

9. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
25 wobei die Propfreaktion mit reaktiven Gruppen eines Trägerma-terials wie Kohlefaser-Matten und -Gewebe, metallische Folien, Metalloxide, leitender Gummi, Kohlepapiere und ähnliche statt-findet und zu einer verbesserten Haftung sowie Leitfähigkeit führt.

1/1

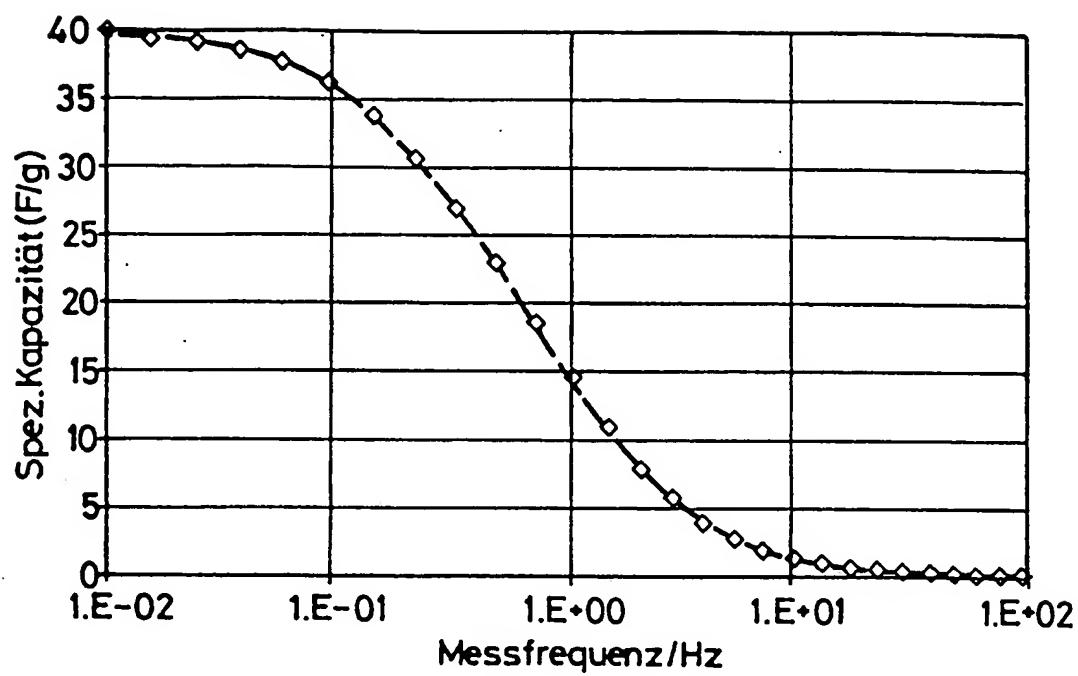


Diagramm 1

FIG.1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/CH 00/00660

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 H01G9/00 H01G9/058 C08G18/10 C08G18/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 H01G C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 635 581 A (CHIANG LONG Y ET AL) 3 June 1997 (1997-06-03) column 3, line 26 -column 6, line 25 figure 2; examples 8,9 ---	1
X	US 4 505 973 A (NEET THOMAS E ET AL) 19 March 1985 (1985-03-19) column 2, line 26 -column 3, line 31 example 1 ---	1,2
X	US 3 966 668 A (CAIN ALFRED R) 29 June 1976 (1976-06-29) column 1, line 16 -column 5, line 33; example 1 ---	1
A	---	2,3
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the International filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

2 March 2001

Date of mailing of the International search report

15/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/CH 00/00660

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI            Section EI, Week 199318            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class V01, AN 1993-147127            XP002161862            &amp; JP 05 082396 A (ISUZU MOTORS LTD),            2 April 1993 (1993-04-02)            abstract</p> <p>----</p>	1,6,8
A	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 199111            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A25, AN 1991-077952            XP002161863            &amp; JP 03 025802 A (ZAIKEN KK),            4 February 1991 (1991-02-04)            abstract</p> <p>-----</p>	1,7-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 00/00660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5635581	A 03-06-1997	EP 0716044	A	12-06-1996
		JP 8183830	A	16-07-1996
		DE 69417561	D	06-05-1999
		DE 69417561	T	15-07-1999
US 4505973	A 19-03-1985	NONE		
US 3966668	A 29-06-1976	NONE		
JP 5082396	A 02-04-1993	NONE		
JP 3025802	A 04-02-1991	NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/CH 00/00660

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 H01G9/00 H01G9/058 C08G18/10 C08G18/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H01G C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 635 581 A (CHIANG LONG Y ET AL) 3. Juni 1997 (1997-06-03) Spalte 3, Zeile 26 -Spalte 6, Zeile 25 Abbildung 2; Beispiele 8,9 ---	1
X	US 4 505 973 A (NEET THOMAS E ET AL) 19. März 1985 (1985-03-19) Spalte 2, Zeile 26 -Spalte 3, Zeile 31 Beispiel 1 ---	1,2
X	US 3 966 668 A (CAIN ALFRED R) 29. Juni 1976 (1976-06-29) Spalte 1, Zeile 16 -Spalte 5, Zeile 33; Beispiel 1 ---	1
A	---	2,3
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Aussetzung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

2. März 2001

15/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 00/00660

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI            Section EI, Week 199318            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class V01, AN 1993-147127            XP002161862            &amp; JP 05 082396 A (ISUZU MOTORS LTD),            2. April 1993 (1993-04-02)            Zusammenfassung            ----</p>	1,6,8
A	<p>DATABASE WPI            Section Ch, Week 199111            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class A25, AN 1991-077952            XP002161863            &amp; JP 03 025802 A (ZAIKEN KK),            4. Februar 1991 (1991-02-04)            Zusammenfassung            -----</p>	1,7-9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 00/00660

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5635581 A	03-06-1997	EP 0716044 A JP 8183830 A DE 69417561 D DE 69417561 T	12-06-1996 16-07-1996 06-05-1999 15-07-1999
US 4505973 A	19-03-1985	KEINE	
US 3966668 A	29-06-1976	KEINE	
JP 5082396 A	02-04-1993	KEINE	
JP 3025802 A	04-02-1991	KEINE	